PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-326602

(43) Date of publication of application: 26.11.1999

(51)Int.Cl.

G02B 1/11 B32B 7/02

G02B 1/10

(21)Application number: 11-057845

(71)Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing:

05.03.1999

(72)Inventor: SUZUKI HIROKO

NIIMI TAKAHIRO

(30)Priority

Priority number: 10 67428

Priority date: 17.03.1998

Priority country: JP

(54) LOW REFLECTION BAND ANTISTATIC HARD COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the adhesion of foreign matters by static electricity to the surface of a transparent substrate by successively laminating a transparent conductive layer, a hard coating layer and a low-refractive index layer which has a refractive index lower than the refractive index of this hard coating layer in this order on a transparent base material film. SOLUTION: A transparent conductive layer 2, a hard coating layer 3 and a low-refractive index layer 4 are laminated in this order on the transparent base material film 1. The conductive layer 2 may be formed directly or via a primer layer, for making the adhesion to the base material film 1 to secure on the base material film 1. The conductive particles to be used for formation of the transparent conductive layer 2 include, for example, antimony-doped indium tin oxide, indium tin oxide, etc. The surface resistivity of the transparent conductive layer 2 is preferably loss then or equal to $1012\Omega/\text{square}$. The hard coating layer 3 may be formed of only a



reactive curing resin, such as an ionization radiation curing type resin, and a reactive organic silicon compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-326602

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. ⁸		識別記号	FΙ		
G 0 2 B	1/11		C 0 2 B	1/10	Λ
B32B	7/02	103	B 3 2 B	7/02	1.03
G 0 2 B	1/10		G 0 2 B	1/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 10 頁)

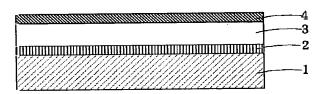
		一 一 一	Украит разм хорил о о о о о		
(21)出顧番号	特顧平11-57845	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社		
(22) 出顧日	平成11年(1999)3月5日	(72)発明者	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号		
(31)優先権主張番号	特願平10-67428	(17/70974	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内		
(32) 優先日 (33) 優先権主張国	平10(1998) 3月17日 日本(JP)	(7%)発明者			
			大日本印刷株式会社内		
		(74)代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名)		
		1			
		1			

(54) 【発明の名称】 低反射帯電防止性ハードコートフイルム

(57)【要約】

且つ摩擦による擦り傷等で透明性を損なわない十分な硬度を有し、且つ透明基板表面からの外光による反射が防止された低反射帯電防止性フイルムを提供すること。 【解決手段】 透明基材フイルム上に、透明導電性層、ハードコート層及び低屈折率層を順に積層してなり、低屈折率層はハードコート層よりも低い屈折率を有することを特徴とする低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【課題】 表面への静電気による異物の付着を防止し、



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材フイルム上に、透明導電性層、ハードコート層及び低屈折率層を順に積層してなり、低屈折率層はハードコート層よりも低い屈折率を有することを特徴とする低反射帯電防止性ハードコートフイル

【請求項2】 $2\times10^{12}\Omega$ / \square を超えない表面抵抗率を有する請求項1に記載の低反射帯電防止性ハードコートフィルム。

【請求項3】 透明基材フイルム上に、透明導電性層及びハードコート層をこの順に形成したハードコートフイルムが、2×10¹²Ω/□を超えない表面抵抗率を有することを特徴とする低反射帯電防止性ハードコートフイルム

【請求項4】 透明導電性層が、10¹²Ω/□を超えない表面抵抗率を有する請求項1~3のいずれか1項に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項5】 ハードコート層が、10°Ω・cmを超えない厚み方向の体積抵抗率を有する請求項1~4のいずれか1項に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム

【請求項6】 ハードコート層が、反応硬化性樹脂組成物からなる請求項1~5のいずれか1項に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項7】 反応硬化性樹脂組成物は、樹脂成分の1 0~100重量%が反応性有機珪素化合物である請求項 6に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項8】 ハードコート層の厚みが、1μm~50μmである請求項1~7のいずれか1項に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項9】 ハードコート層は、膜面方向の体積抵抗率が膜厚方向の体積抵抗率より高い異方導電性層である請求項1~8のいずれか1項に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項10】 異方導電性層が、導電性微粒子を含む 請求項9に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイル

【請求項11】 導電性微粒子が、金及び/又はニッケルで表面処理された有機ビーズである請求項10に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項12】 低屈折率層が、無機化合物の層である 請求項1~2、請求項4~11のいずれか1項に記載の 低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項13】 無機化合物の層が、SiOx(1≦X ≦2)の層である請求項12に記載の低反射帯電防止性 ハードコートフイルム。

【請求項14】 低屈折率層が、真空蒸着法により形成される請求項12に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項15】 ハードコート層が、高屈折率層である

請求項1又は9に記載の低反射帯電防止性ハードコート フイルム。

【請求項16】 ハードコート層が、高屈折率超微粒子を含む請求項15に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項17】 高屈折率超微粒子が、粒径が1~50 nm且つ屈折率が1.60~2.70である請求項16 に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項18】 低屈折率層が、ゾルーゲル法により形成された層である請求項 $1\sim2$ 、請求項 $4\sim11$ のいずれか1項に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項19】 ゾルーゲル法により形成された層が、 SiO_2 ゲルの層である請求項18に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項20】 低屈折率層が、フッ素系の有機化合物の層である請求項1~2、請求項4~11のいずれか1項に記載の低反射帯電防止性ハードコートフイルム。

【請求項21】 フッ素系の有機化合物の層が、フッ化 ビニリデン共重合体である請求項20に記載の低反射帯 電防止性ハードコートフイルム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、防塵性と耐擦傷性とを有し且つ表面の反射防止性に優れたフイルムに関し、特にワープロ、コンピューター、テレビ等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明なプラスチック類からなるサングラスのレンズ、度付きメガネレンズ、カメラ用ファインダーのレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラスの表面の塵埃による汚れ防止と耐擦傷性に優れ、外光による表面の反射が防止された低反射帯電防止性透明フイルムに関する。

[0002]

【従来の技術】カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラス、特にパソコン、ワープロ等の電子機器のディスプレイ、その他種々の商業ディスプレイ等には、ガラスやプラスチック等の透明基板が使用されている。プラスチック透明基板は、ガラス基板と比較して軽量で破損し難いものではあるが、静電気による塵埃付着や、硬度が低いために、耐擦傷性が劣り、擦り傷や引っ掻き傷等により透明性が損なわれるという問題があり、透明基板の共通の問題として、透明基板を通して物体や文字、図形等の視覚情報を観察する場合、或いはミラーでは透明基板を通して反射層からの像を観察する場合、透明基板の表面が外光によって反射し、内部の視覚情報が見えにくいという問題があった。

[0003]

【発明が解決しようとしている課題】従来、プラスチック基板における静電気による塵埃の付着や、擦過傷によ

る透明性の低下を防止する技術には、プラスチック基板の表面に、帯電防止塗料を塗工したり、ハードコート層を塗工する方法等があった。しかしながら、異物付着を防ぐ程度に帯電防止剤等の導電性材料を分散させたハードコート層は、透明性に欠けるばかりでなく、ハードコート層の硬化が阻害され、耐擦傷性を満たす十分な硬度を得ることができないものであった。又、金属酸化物等の蒸着で透明性が高い導電性薄膜をプラスチック基板上に形成することはできるが、蒸着工程は生産性が劣りコストが高く、耐擦傷性も十分ではないという問題があった。一方、透明基板表面の反射を防止する方法としては、ハードコート層の上に低屈折率層を設ける方法があり、表面の反射防止には効果があるが、帯電防止効果は期待できないものであった。

【0004】従って、本発明の目的は、各種ディスプレイ等に使用して透明基板を通して識別する物体や文字、図形等の視覚情報、或いはミラーからの像を透明基板を通して反射層側から観察する場合に、これら透明基板の表面への静電気による異物の付着を防止し、且つ摩擦による擦り傷等で透明性を損なわない十分な硬度を有し、且つ透明基板表面からの外光による反射が防止された低反射帯電防止性フイルムを提供することである。

[0005]

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、透明基材フイルム上に、透明導電性層、ハードコート層及び低屈折率層を順に積層してなり、低屈折率層はハードコート層よりも低い屈折率を有することを特徴とする低反射帯電防止性ハードコートフイルムである。

[0006]

【発明の実施の形態】次に実施の形態を挙げて本発明を 更に詳細に説明する。図1は、本発明の低反射帯電防止 性ハードコートフイルムの1例の断面を図解的に示す図 である。この例の低反射帯電防止性ハードコートフイル ムは、透明基材フイルム1上に、透明導電性層2、ハー ドコート層3及び低屈折率層4をこの順に積層した例で ある。

【0007】本発明において、上記透明基材フイルムとしては、透明性のあるプラスチックのフイルムであればいずれのフイルムでもよく、例えば、セルロースジ又はトリアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルフォン、ポリスルフォン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトン、ボリメタアクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリウタレン等の熱可塑性ポリマーの未延伸、一軸又は二軸延伸フイルムを使用することができる。これらのなかでは、一軸又は二軸延伸ポリエステルフイルムが透明性及び耐熱性に優れ、セルローストリアセテートは透明性及び光学的に異方性がない点で好適に

用いられる。透明基材フイルムの好ましい厚みは8~1 000μm程度である。

【0008】上記の基材フイルム上の透明導電層は、例えば、導電性微粒子と反応性硬化樹脂を含む導電性塗工液を塗工する方法、或いは透明膜を形成する金属や金属酸化物等を蒸着やスパッタリングして導電性薄膜を形成する方法等の従来公知の方法で形成される。導電性層は、基材フイルムに直接又は基材フイルムとの接着を強固にするプライマー層を介して形成することができる。塗工方法は、特に限定されず、塗工液の特性や塗工量に応じて、例えば、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコート等の公知の方法より最適な方法を選択して行えばよい。

【〇〇〇9】本発明において透明導電性層の形成に使用する導電性微粒子としては、例えば、アンチモンドープのインジウム・ティンオキサイド(以下、ATOと記載する。)やインジウム・ティンオキサド(ITO)等が挙げられる。又、スパッタリング等により導電性薄膜を形成する金属及び金属酸化物としては、例えば、金、ニッケル、ATO、ITO、酸化亜鉛/酸化アルミニウム等が挙げられる。導電性微粒子の使用や導電性薄膜形成以外にも、例えば、ポリビロール、ポリアニリン等の導電性ポリマーを用いて透明導電層を形成することもできる

【〇〇1〇】本発明において導電性層の形成に使用される反応硬化性樹脂としては、基材フイルムとの接着がよく、耐光性があり、耐湿性があり、又、透明導電性層の上に形成するハードコート層との接着性が良好なものであれば特に制限されない。かかる反応硬化性樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート(以下本明細書では、アクリレートとメタクリレートとの両者を(メタ)アクリレートと記載する。)等のオリゴマー又はプレポリマー及び反応性の希釈剤を比較的多量に含むもの等の電離放射線硬化型樹脂(その前駆体も含む)等が挙げられ

【0011】尚、上記反応性希釈剤としては、エチル (メタ) アクリレート、エチルヘキシル (メタ) アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、Nービニルピロリドン等の単官能モノマー、並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオール (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、1、6ーヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0012】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂として使用する場合には、これらの中に光

重合開始剤として、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、α-アミロキシムエステル、チオキサントン類や、光増感剤として、例えば、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン等を混合して使用する。

【0013】上記の電離放射線硬化型樹脂は、次の反応性有機珪素化合物と併用することもできる。反応性有機 珪素化合物は、電離放射線硬化型樹脂と反応性有機珪素 化合物の合計に対して10~100重量%の範囲で使用 される。特に下記の(3)の電離放射線硬化性有機珪素 化合物を使用する場合には、これだけを樹脂成分として 導電層を形成することが可能である。

【0014】(1) 珪素アルコキシド

R_mSi(OR['])_nで表せる化合物であり、ここでR、 R'は炭素数1~10のアルキル基を表し、m及びnは それぞれm+ n=4となる整数である。例えば、テトラ メトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラーis o-プロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラ ン、テトラーnーブトキシシラン、テトラーsec-ブ トキシシラン、テトラーtert‐ブトキシシラン、テ トラペンタエトキシシラン、テトラペンターisoープ ロポキシシラン、テトラペンターnープロキシシラン、 テトラペンター n ーブトキシシラン、テトラペンター s ecーブトキシシラン、テトラペンターtertーブト キシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエ トキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルト リブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチ ルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチ ルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチ ルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジ エトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げ られる。

【0015】(2)シランカップリング剤 例えば、ャー(2-アミノエチル)アミノプロピルトリ メトキシシラン、ァー(2-アミノエチル)アミノプロ ピルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシ シクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、アーアミ ノプロピルトリエトキシシラン、ァーメタクリロキシプ ロピルトリメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベン ジルアミノエチル) - ~- アミノプロピルメトキシシラ ン・塩酸塩、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシ ラン、アミノシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニ ルトリアセトキシシラン、アーメルカプトプロピルトリ メトキシシラン、ケークロロプロピルトリメトキシシラ ン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリス (β-メト キシエトキシ) シラン、オクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロラ イド、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラ ン等が挙げられる。

【0016】(3)電離放射線硬化性珪素化合物電離放射線によって反応架橋する複数の基、例えば、重合性二重結合基を有する分子量5,000以下の有機珪素化合物が挙げられる。このような反応性有機珪素化合物は、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、内末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能性ポリシロキサン、両末端ビニル官能性ポリシロキサン、或いはこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、又はビニル官能性ポリシロキサン等が挙げられる。具体的な化合物を例示すれば下記の通りである。

[0017]

【化1】

$$CH_2 = CH - (R^1 R^2 Si)_{\overline{n}} - CH = CH_2$$
 (A)

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & \text{CR}^1 \text{R}^2 \text{Si}_n & \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{(CH}_3)_3 & \text{SiO} & \text{(SiO)}_b & \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \end{array} \tag{B}$$

$$\begin{array}{c|cccc} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{H} & & & & & & \\ \text{H} & & & & & \\ \text{H} & & & & & \\ \text{CH}_2 & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & \\ \text{CH}_3 & & & \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{SiO} & \text{CH}_3 & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \end{array} (E)$$

(上記式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基であり、 $a\sim d$ 及びnは、分子量が5, 000以下になる値である。)

【0018】その他の化合物としては、3-(メタ)ア クリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシシラン化合物等が挙げられる。

【0019】上記導電性微粒子が添加された反応硬化性 樹脂組成物からなる導電性層の硬化には、通常の電離放 射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線又は紫外線の 照射によって硬化する方法を用いることができる。例え ば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バ ンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線 型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器 から放出される50~1000KeV、好ましくは10 0~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用 され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀 灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メ タルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用 できる。

【0020】以上により形成される透明導電性層は、表面抵抗率が $10^{12}\Omega$ / \square 以下であることが好ましい。導電性層の厚みは、通常、 $0.5\sim6\mu$ mであり、好ましくは $1\sim5\mu$ mである。厚みが 0.5μ m未満では、透明基材フイルムに形成する導電性層の表面抵抗率を $10^{12}\Omega$ / \square 以下とすることが困難であり、 6μ mを超えると導電性層が透明性を失うことがある。

【0021】上記の透明導電性層上に形成するハードコート層は、耐擦傷性を有する硬度と導電性を極端に損なわない層であり、通常、塗工により形成することができる。ハードコート層の形成には、導電層の形成に使用される前記の反応性硬化樹脂や反応性有機珪素化合物等が

使用される。反応性有機珪素化合物の使用量も前記の範囲(10~100重量%)であり、使用量が10重量%未満ではハードコート層上に形成する後記の低屈折率層の密着性が不十分となる。前記と同様に前記の(3)の電離放射線硬化性珪素化合物はそれ単独を樹脂成分としてハードコート層を形成することができる。又、塗工方法及び硬化方法も導電性層の形成の場合と同じである。尚、本発明において、「ハードコート層」とは、JISーK5400で示される鉛筆硬度試験でH以上の硬度を示すものをいう。

【0022】本発明におけるハードコート層は、上記の電離放射線硬化型樹脂等の反応性硬化樹脂や反応性有機 珪素化合物のみで形成することができる。その場合、ハードコート層単独では導電性の機能がなくとも、下に形成された導電性層の効果でハードコート層上でも帯電防止効果のある表面抵抗率が測定される。尚、後述するように低屈折率層は、ハードコート層に比べて非常に薄膜なため、ハードコート層上に更に低屈折率層を形成してもその表面抵抗率等の帯電防止効果は劣化しない。より高い帯電防止性を得るには、ハードコート層は、膜面方向の体積抵抗率(PvH)が膜厚方向の体積抵抗率

 (P_{VV}) より10倍若しくはそれ以上大きい($P_{VH} \ge 1$ 0× P_{VV})異方導電性膜であることが好ましい。この場合、膜厚方向の体積抵抗率(P_{VV})は10 $^8\Omega$ ・cm以下が好ましい。膜厚方向の体積抵抗率が10 $^8\Omega$ ・cmを超えると最終的に得られるフイルムの帯電防止性が不十分となり好ましくない。ハードコート層を異方導電性とするために使用される導電性微粒子としては、金及び/又はニッケルで表面処理されたポリスチレン、アクリ

ル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン 樹脂等の有機ビーズが好ましく、平均粒径は5 μm程度 が好ましい。

【0023】又、ハードコート層の屈折率を以下に説明する低屈折率層よりも高い屈折率とすることによって、本発明の低反射帯電防止性ハードコートフイルムの低反射性を更に向上させることができる。通常のハードコート層の屈折率は1.48~1.52程度であるが、本発明におけるハードコート層の好ましい屈折率は1.55~2.50程度である。更に、ハードコート層を高屈折率で異方導電性膜とすることにより帯電防止性と表面の低反射性を更に向上させることができる。

【0024】ハードコート層を高屈折率とするために、該層形成樹脂成分中に高屈折率の金属や金属酸化物の超 微粒子を添加することができる。本発明で使用する高屈 折率を有する該超微粒子としては、その粒径が $1\sim50$ nmで、屈折率が $1.60\sim2.70程度のものが好ましく、具体的には、例えば、<math>ZnO$ (屈折率1.90)、 TiO_2 (屈折率 $2.3\sim2.7$)、 CeO_2 (屈折率1.95)、 Sb_2O_5 (屈折率1.71)、 SnO_2 、ITO(屈折率1.95)、 Y_2O_3 (屈折率1.87)、 La_2O_3 (屈折率1.95)、 ZrO_2 (屈折率2.05)、 Al_2O_3 (屈折率1.63)等の微粉末が挙げられる。

【0025】又、ハードコート層形成用反応硬化性樹脂 組成物中に、高屈折率成分の分子や原子を含んだ樹脂を 添加することもできる。高屈折率成分の分子及び原子と しては、F以外のハロゲン原子、S、N、Pの原子、芳 香族環等が挙げられる。以上の成分からなる反応硬化性 樹脂組成物を用いてハードコート層を形成するには、以 上の成分を適当な溶剤に溶解又は分散させて塗工液と し、この塗工液を前記導電性層上に直接塗布して硬化さ せるか、或いは離型フイルムに塗布して硬化させた後、 適当な接着剤を用いて導電性層上に転写させて形成する こともできる。転写法を用いる場合には、離型フイルム 上に後記の低屈折率層を形成してから、その上にハード コート層を形成し、両層ともに導電性層上に転写するこ ともできる。このようにして形成されるハードコート層 の厚みは、通常1~50μm程度であり、好ましくは3 ~20 µ m程度である。

【0026】次に、ハードコート層の上に低屈折率層を形成することで本発明の低反射帯電防止性ハードコートフイルムが得られる。低屈折率層としては、ハードコート層上に、膜厚 $0.08\sim0.2\mu$ m程度の MgF_2 や SiO_2 等の SiO_X ($1\leq X\leq 2$)等の薄膜を真空蒸着法やスパッタリング、プラズマCVD法等の気相法により形成する従来公知の方法、或いは SiO_2 ゲル複から SiO_2 ゲル膜を形成する方法等が挙げられる。又、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体やシリコン含有のフッ化ビニリデン共重合

体等のフッ素系樹脂等の低屈折率樹脂の皮膜を形成して低屈折率層とすることもできる。本発明においては、低屈折率層が特に SiO_2 等の SiO_3 よりなる層で形成されていることが、ハードコート層との密着性がより向上するため好ましい。本発明の帯電防止性ハードコートフィルムに低反射性が付与されるためには、低屈折率層の屈折率はハードコート層の屈折率よりも小さいことが必要であり、1.47以下であることが好ましく、更に好ましくは1.40~1.45である。

【0027】図2に示す例は、反射防止帯電防止性フイルムの表面に微細凹凸形状5を設けて反射防止性フイルムに防眩性を付与したものである。微細凹凸形状の形成は、無機又は有機ビーズを分散させたマットハードコート材を用いる方法やマットフイルムを用いて転写する方法等の従来公知のいずれの方法でもよいが、例えば、ハードコート層を転写法で形成する場合に、転写材の基材フイルムとして表面に微細凹凸形状を有するマットフイルムを用い、該フイルム上にハードコート層用塗工液を塗布及び硬化させ、その後該ハードコート層を、必要に応じて接着剤等を介して前記導電性層面に転写させ、微細凹凸形状5をハードコート層の表面に付与する方法が挙げられる。

【0028】転写方法のその他の方法としては、前記導電性層の面にハードコート層用塗工液を塗布及び乾燥させ、その状態で前記の如きマットフイルムをその樹脂層の面に圧着させ、その状態で樹脂層を硬化させ、次いでマットフイルムを剥離し、マットフイルムの微細凹凸形状をハードコート層の表面に転写させる方法等が挙げられる。いずれにしても、このような微細凹凸形状を有するハードコート層の表面に形成する低屈折率層は薄膜であるので、低屈折率層の表面には上記の微細凹凸形状が現れる。

【0029】本発明の低反射帯電防止性ハードコートフィルムは、以上説明した各層の他に、各種機能を付与するための層を更に設けることができる。例えば、透明基材フイルムとハードコート層との密着性を向上させるために接着層やプライマー層を設けたり、又、ハード性能を向上させるためにハードコート層を複数層とすることができる。上記のように透明基材フイルムとハードコート層との中間に設けられるその他の層の屈折率は、透明基材フイルムの屈折率とハードコート層の屈折率の中間の値とすることが好ましい。

【0030】上記他の層の形成方法は、上記のように透明基材フイルム上に、所望の塗工液を直接又は間接的に塗布して形成してもよく、又、透明基材フイルム上にハードコート層を転写により形成する場合には、予め離型フイルム上に形成したハードコート層上に他の層(接着層等)となる塗工液を塗布し、その後、各層が積層された離型フイルムと透明基材フイルムとを、離型フイルムの積層面を内側にしてラミネートし、次いで離型フイル

ムを剥離することにより、透明基材フイルムに上記各層を転写してもよい。又、本発明の低反射帯電防止性フイルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この低反射帯電防止性フイルムは反射及び帯電による塵埃の付着を防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

【0031】以上の如くして得られる本発明の低反射帯電防止性フイルムは、ワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明プラスチック類からなるサングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車の窓ガラス等の表面の反射及び帯電による塵埃の付着防止に有用である。このような本発明のフイルムは、これを通して見る画像の認識に支障がない程度の透明性を維持できるものである。

[0032]

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に 具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるの は、特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

図1に示す構成の低反射帯電防止性ハードコートフイルムを下記方法により作製した。先ず、厚み188μmのポリエステルフイルムA-4350(基材フイルム1:東洋紡(株)製)の一方の面に、シントロンC-4456-S7(ATOを分散させたハードコート剤(固形分45%):神東塗料(株)製商品名)を、塗工及び乾燥後、紫外線を照射して硬化させ、厚み1μmの導電性層2を形成した。次いで、この導電性層2の上に電離放射線硬化性樹脂PET-D31(ハードコート剤:大日精化工業(株)製商品名)をトルエンで希釈して塗工・乾燥後、電離放射線により硬化させ、厚み7.5μmのハードコート層3を形成した。最後に、上記ハードコート層上にSiO2ゾル溶液(DTP-1:住友大阪セメント(株)製)を塗工し、乾燥及び硬化させて厚みが100nmの低屈折率層4を形成した。

【0033】実施例2

図3に示す異方導電性ハードコート層を有する低反射帯電防止性ハードコートフイルムを以下により作製した。 先ず、実施例1と同様にして基材1の一方の面に厚み1 μmの導電性層2を形成し、次いで、この導電性層2の 上にブライト20GNR4,6-EH(金及びニッケル で表面処理をした平均粒径5μmの有機ビーズからなる 導電性微粒子:日本化学工業(株)製商品名)6を、実 施例1で使用したPET-D31に0.1%濃度となる ように分散させ、更にトルエンで希釈した塗工液を塗工 及び乾燥後、電離放射線により硬化させ、厚み7.5μ mのハードコート層3-1を形成した。このハードコー ト層面に実施例1と同様にして低屈折率層4を形成した。

【0034】実施例3

図4に示す高屈折率・異方導電性ハードコート層を有する低反射帯電防止性ハードコートフイルムを以下により作製した。実施例1と同様にして基材フイルム1上に形成した導電性層2上にシリコーンハードコート樹脂(X-12-2400-3:信越化学工業(株)製)66.6%、ZrO₂超微粒子分散液(ZD100、固形分%:住友大阪セメント(株)製)33.3%及び前記の導電性微粒子(ブライト20GNR4,6-EH)0.1%とからなる塗工液を塗工し、乾燥及び硬化させて高屈折率ハードコート層3-2を形成した。最後にこのハードコート層上に実施例1と同様にして低屈折率層4を形成した。

【0035】実施例4

図5に示す高屈折率・異方導電性ハードコート層を有す る低反射帯電防止性ハードコートフイルムを以下により 作製した。基材フイルムとして厚みが80μmのセルロ ーストリアセテートフイルム (TD-UV-80:富士 フイルム (株)製)を使用し、その一方の面に実施例1 と同様にして1µmの導電性層2を形成した。次に、厚 み50μmの離型PETフイルム(ダイアホイルT10 ○ ダイアホイル(株)製)に実施例3のZrO₂超微 粒子分散液を塗工し、乾燥及び硬化させ、厚み100n mの超微粒子層7を形成した。引き続きこの超微粒子層 上に実施例2で使用したハードコート層用塗工液(但 し、電離放射線硬化型樹脂はEXG-40-77(大日 精化工業(株)製)を使用)を乾燥厚みが5μmとなる ように塗工し、乾燥させた。未硬化のハードコート層面 を導電性層面に重ねた後、電離放射線によりハードコー ト層を硬化させ、離型フイルムを剥離し、導電性層2上 にハードコート層3-2、超微粒子層7をこの順に形成 した。最後に、超微粒子層面7上にプラズマCVD法に より100nmのSiOx膜(低屈折率層)4を形成し

【0036】実施例5

実施例1と同様にして基材上に導電性層を形成した。次いで、この導電性層2の上に、下記組成の「マット導電性塗工液」を塗工及び乾燥後、電離放射線により硬化し、表面にマット状の厚み7.5μmの異方導電性ハードコート層3-2を形成した。更に、表面がマット状のこの異方電導性ハードコート層3-2上に実施例1と同様にして低屈折率層4を形成した。このようにして基材フイルム1に導電性層2と表面がマット状の異方導電性のハードコート層3-2と表面がマット状の低屈折率層4との3層を設けた図6に示す低反射帯電防止性ハードコートフイルムを作製した。

<マット導電性塗工液の組成(固形分比)>

 ・プライト20 GNR4,6-EH(導電性微粒子)
 0.1部

 ・セイカビーム EXG40-77(5-2)
 100部

(セイカビーム:電離放射線硬化型樹脂 大日精化工業(株)製 商品名)

【0037】実施例6

低屈折率層がプラズマCVD法で形成した SiO_x 薄膜である以外は実施例1と同様にして低反射帯電防止性ハードコートフイルムを作製した。評価結果は実施例1とほぼ同じであった。

【0038】実施例7

低屈折率層がハードコート層面にシリコン含有フッ素系 樹脂(商品名TM004、JSR(株)製)溶液を塗布 及び乾燥させて形成した以外は実施例2と同様にして低 反射帯電防止性ハードコートフイルムを作製した。評価 結果は実施例2とほぼ同じであった。

【0039】比較例1

導電性層を形成しない以外は実施例1と同様にして図7 に示す低反射ハードコートフイルムを作製した。

比較例2

低屈折率層を形成しない以外は実施例1と同様にして図8に示す帯電防止性ハードコートフイルムを作製した。 比較例3

低屈折率層を形成しない以外は実施例2と同様にして図9に示す帯電防止性ハードコートフイルムを作製した。 【0040】比較例4

ハードコート層を形成しない以外は実施例1と同様にして図10に示す低反射帯電防止性フイルムを作製した。 比較例5

低屈折率層を形成しない以外は、実施例5と同様にして 図11に示す帯電防止性ハードコートフイルムを作製し た。

【0041】上記実施例及び比較例の各フイルムについて、次の各項目を評価した結果を表1及び表2に示す。 ①積層体全光線透過率:村上色彩技術研究所製『反射透 過率計 HR-100』を用いて測定した。

②鉛筆硬度: タクマ精工製『簡易鉛筆引っかき試験機』を用いて、評価用鉛筆 (MITSUBISHI UNI 2H) で1 kg 荷重10mmの5回ストロークを行い、目視で傷の有無を確認し傷のつかない回数を数えて評価とした。

【0042】 ③表面抵抗率:三菱化学(株)製『抵抗率計MCP-HT260』を用いて各層を構成する度に表面抵抗率を測定した。但し、第1層は、基材フイルムに直接塗工した層の測定値であり、第2層は、第1層の上に設けた低屈折率層を設けていないハードコートフイルムの測定値であり、第2層*は、前記第2層のみを基材フイルムに直接塗工した場合の測定値である。そして、全体は、低反射帯電防止性フイルムを形成した場合の測定値である。

②最低反射率:島津製作所製 分光反射率測定機MPC -3100で測定し、可視光波長380~780nmでの最低反射率。

【0043】 ⑤反射防止効果:最低反射率が2%未満を ○とし、2~3%を△とし、3%を超えるものを×とし た。

⑥帯電防止効果: 通常のハードコート層の表面抵抗値 $(10^{13}^{-14}\Omega/\Box)$ より低く帯電防止効果のあるもの $(10^{12}\Omega/\Box)$ レベル以下のもの)を〇とし、通常ハードコート層レベルで帯電防止効果のないものを×とした

⑦硬度評価:鉛筆硬度にて5回ストロークで傷つかない 回数XをX/5と表示し、5/5を○とし、それ以下を ×とした。

[0044]

【表1】

表1

評価		表面抵抗率	(Ω ∕ □)		鉛筆	全光線 透過率	及低 反射率
項目	第1層	第2層	第2層*	全体	硬度	(%)	(%)
実施例1	2 × 10 ⁷	2×10 ¹²	2 × 10 ¹⁴	2 × 10 ¹²	5/5	90.8	1.8
実施例2	2 × 10 ⁷	2×10^7	5 × 10 ¹³	2 × 10 ⁷	5/5	90.4	1.8
実施例3	2 × 10 ⁷	3×10 ⁷	4 × 10 ¹³	3 × 10 ⁷	5/5	92.9	1.3
実施例4	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	5 × 10 ¹³	2×10^7	5/5	93.4	0.2
実施例5	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	5 × 10 ¹⁴	2 × 10 ⁷	5/5	91.5	1.5
実施例 6	2×10 ⁷	2 × 10 ¹²	2 × 10 ¹⁴	2 × 10 ¹²	5/5	90.8	1.8
実施例?	2×10 ⁷	2 × 10 ⁷	2 × 10 ¹³	2×10^7	5/5	90.4	1.8
比較例1	2×10 ¹⁴	_			5/5	90.5	1.8
比較例2	5 × 10 ⁶	2 × 10 ⁷	4 × 10 ¹³	2 × 10 ⁷	5/5	90.1	4.3
比較例3	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	5×10 ¹³	2 × 10 ⁷	5/5	90.1	4.5
比較例4	2 × 10 ⁷	_	5 × 10 ¹³	_	0/5	68.7	1.0
比較例 5	2 × 10 ⁷	2 × 10 ⁷	5 × 10 ¹³	2 × 10 ⁷	5/5	89.3	2.6

【0045】 【表2】

表2

評価項目	反射防止効果	帯電防止効果	硬度評価
実施例1	0	0	0
実施例2	0	0	0
実施例3	0	0	0
実施例4	0	0	0
実施例5	0	0	0
実施例6	0	0	0
実施例7	0	0	0
比較例1	0	×	0
比較例2	×	0	0
比較例3	×	0	0
比較例4	0	0	×
比較例5	Δ	0	0

【0046】 【発明の効果】以上の本発明によれば、各種ディスプレ イ等に使用して透明基板を通して識別する物体や文字、図形等の視覚情報、或いはミラーからの像を透明基板を通して反射層側から観察する場合に、これら透明基板の表面への静電気による異物の付着を防止し、且つ摩擦による擦り傷等で透明性を損なわない十分な硬度を有し、且つ透明基板表面からの外光による反射が防止された低反射帯電防止性フイルムを提供することができる。このような本発明のフイルムは、これを通してみる画像の認識に支障がない程度の透明性を維持できるものである。【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の低反射帯電防止性ハードコートフイルムの基本構成を示す断面概略図。

【図2】 表面に凹凸形状を設けた本発明の他の低反射 帯電防止性ハードコートフイルムの断面概略図。

【図3】 実施例2の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

【図4】 実施例3の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

【図5】 実施例4の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

【図6】 実施例5の低反射帯電防止性ハードコートフィルムの断面概略図。

【図7】 比較例1の低反射ハードコートフイルムの断面概略図。

【図8】 比較例2の帯電防止性ハードコートフイルム

の断面概略図。

【図9】 比較例3の帯電防止性ハードコートフイルム の断面概略図。

【図10】 比較例4の低反射帯電防止性フイルムの断 面概略図。

【図11】 比較例5の帯電防止性ハードコートフイル ムの断面概略図。

【符号の説明】

1:基材フイルム

2:導電性層

3:ハードコート層

3-1:ハードコート層

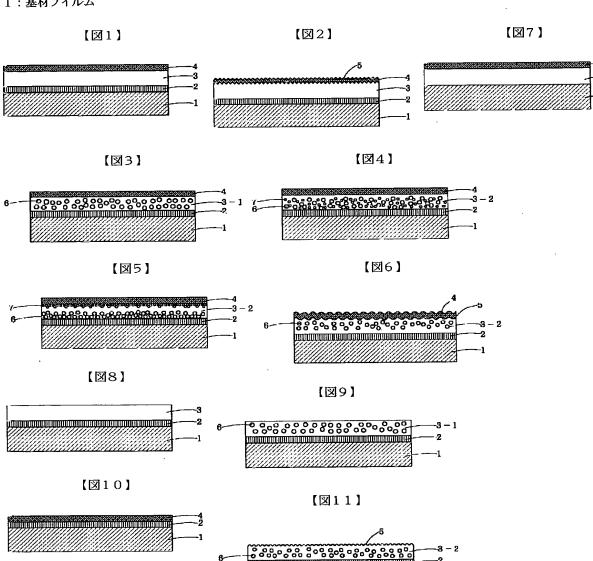
3-2:ハードコート層

4:低屈折率層

5:微細凹凸形状

6:導電性微粒子

7:高屈折率超微粒子



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:	
BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
□ OTHER•	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.